

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 K 11/64
11/08

識別記号
C P P

F I
C 0 9 K 11/64
11/08

テーマコード(参考)
C P P 4 H 0 0 1
B

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-185688

(22)出願日 平成10年6月15日(1998.6.15)

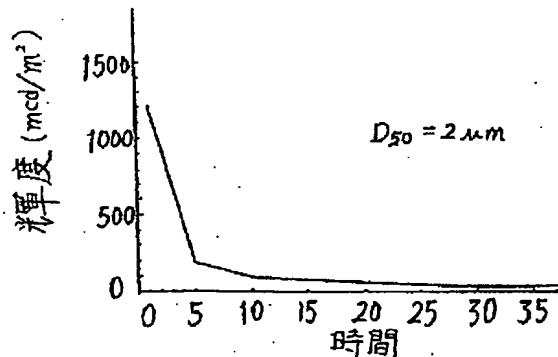
(71)出願人 598164898
弘津 直敏
大阪府枚方市出口2丁目25番2号
(72)発明者 福井 利信
中華人民共和国南京鎮金五村16號
(74)代理人 100088650
弁理士 小山 義之
Fターム(参考) 4H001 CF001 XA05 XA08 XA12 XA13
XA20 XA30 XA31 XA38 XA56
YA03 YA22 YA25 YA32 YA40
YA41 YA49 YA51 YA60 YA63
YA66 YA67 YA68 YA69 YA70
YA71 YA74

(54)【発明の名称】蓄光性蛍光体微粒粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】発光強度が高く、発光時間が長い、耐水性にすぐれた、粒子の極めて小さい微粉末状の蓄光性蛍光体を提供することを目的とする。

【構成】Euを主賦活剤とするアルカリ土類金属のアルミン酸塩よりなる蓄光性蛍光体において、一般式
(A_{1-x} D_x E_y) O_{1-a} (G_{1-z} H_z)_z O₃
(式中Aはアルカリ土類金属のMg、Ca、Sr、Ba及び2価の金属Znよりなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Dは賦活剤Euであり、Eは共賦活剤であるランタノイドのDy、Nd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及び遷移金属のMn、Zr、Nb、Ti、Sb、Li、Ge、In、Wよりなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Gは母結晶体のAlであり、Hは母結晶体のB又はGaである。又x、y、z、aはそれぞれ0.0001 < x < 0.5
0.0001 < y < 0.3
0.0001 < z < 0.5
1.5 < a < 3.0の範囲の数である。)で表される組成を有することを特徴とする蓄光性蛍光体微粒粉末。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Eu を主賦活剤とするアルカリ土類金属のアルミニン酸塩よりなる蓄光性蛍光体において、一般式 $(A_{1\dots}, D, E,)O \cdot a (G_{1\dots}, H,)_x O_2$ (式中 A はアルカリ土類金属の Mg, Ca, Sr, Ba 及び 2 価の金属 Zn よりなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素であり、 D は賦活剤 Eu であり、 E は共賦活剤であるランタノイドの Dy, Nd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び遷移金属の Mn, Zr, Nb, Ti, Sb, Li, Ge, In, W よりなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素であり、 G は母結晶体の Al であり、 H は母結晶体の B 又は Ga である。又 x, y, z, a はそれぞれ

$$0.0001 < x < 0.5$$

$$0.0001 < y < 0.3$$

$$0.0001 < z < 0.5$$

$$1.5 < a < 3.0$$

の範囲の数である。) で表される組成を有することを特徴とする蓄光性蛍光体微粒粉末。

【請求項2】 該微粒粉末が粒径 2 μ 以下の微粒粉末が 50 重量 % 以上を占める請求項2記載の蓄光性蛍光体微粒粉末。

【請求項3】 $Al_{1-x} \cdot 6H_2O$ を Al 成分の出発原料として用い、 $SrCl_{1-x} \cdot 6H_2O$ を Sr 成分の出発原料として用い、 $BaCl_{1-x} \cdot 2H_2O$ を Ba 成分の出発原料として用い、 Eu, O, Dy, O, H, BO₃ をそれぞれ Eu, Dy, B 成分の出発原料として用い、 上記塩化物の水溶液とアンモニウムイオンを含む水溶液を混合し 80 °C で反応させ、 冷却し、 沈殿を濾過、 乾燥した微粒粉末を還元性雰囲気中で高温で焼成して請求項1記載の蓄光性蛍光体微粒粉末を製造する、 蓄光性蛍光体微粒粉末の製造方法。

【請求項4】 該乾燥した微粒粉末の焼成を、 活性炭等の炭素の存在下で空気中で行い、 発生した一酸化炭素の還元性雰囲気中で行う、 請求項3記載の蓄光性蛍光体微粒粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 蓄光性蛍光体微粒粉末とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 蓄光性蛍光体は日光又は他の光源からの光を照射すると、 その光エネルギーを蓄え、 暗所で長時間にわたり発光することができ、 種々の目的に利用しうる材料である。従来の蓄光性蛍光体は殆どが硫黄化合物よりなり、 例えば ZnS : Cu · Co 又は CaS : Co 等が用いられており、 これらの蓄光性蛍光体粉末は蓄光し、 発光することができるが、 その発光時間は精々 1 ~ 2 時間程度であり、 化学的安定に乏しく、 耐水性に劣り、 劣化し易いため、 悪条件下では、 数 10 時間で発光

能力は急激に低下し、 使用寿命が短いという欠点があつた。

【0003】 また硫黄化合物径の蓄光性蛍光体粉末に放射性物質を添加したものは長時間自己発光を可能であるが、 放射性物質の使用は、 人体への放射線障害及び環境汚染のため、 國際的にも使用禁止されている。

【0004】 1990 年代初期にアルカリ土類金属のアルミニン酸塩を主成分とする蓄光性蛍光体粉末が提案されている。アルカリ土類金属として Eu を用い、 これによりアルミニン酸を活性化した蓄光性蛍光体は発光強度が高く、 発光時間も 24 時間以上と長く、 化学的に安定で、 耐光性に優れ、 使用寿命も長い等の長所があり、 広範囲に使用されている。例えば蛍光インク、 蛍光塗料、 蛍光プラスチック、 蛍光ガラス、 蛍光布、 装飾製品や低強度光源等に応用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記アルカリ土類金属のアルミニン酸塩よりなる蓄光性蛍光体粉末は、 $\alpha-Al_2O_3$ と数種類の必要な原料化合物を混合して 1300 °C 以上の高温で反応させて得られる、 セラミックス状の非常に高硬度の固体粉末である。 $\alpha-Al_2O_3$ は化学的に極めて安定であり、 充分高い温度でなければアルカリ土類金属とは反応せず、 高温の反応で初めて单斜晶形のアルミニン酸塩を精製し、 Eu, O, のようなランタノイド金属元素よりなる賦活剤が結晶中に導入されて、 発光中心及び格子欠陥を形成する。この高硬度の製品は強力な粉碎処理を施さなければ、 数 10 μ の大きさの粉末とすることはできない。

【0006】 しかし粉碎時に生じる結晶の欠陥に賦活エネルギーが吸収され、 発光が衰える。粒径が 10 μ 以下になると発光の強度が急激に低下し、 粒径が 3 μ 以下となると、 発光が微弱となり、 実用に供することが困難となる。オフセット印刷用蛍光インク、 電子複写機用蛍光トナー、 繊維染色用染料等の用途に蓄光性蛍光体粉末を使用するには、 極めて微粒の粉末が必要であり、 従来の公知のアルカリ土類金属のアルミニン酸塩よりなる蓄光性蛍光体粉末では、 充分な発光強度を有する微粒粉末を得ることは不可能であった。

【0007】 一方アルミニン酸塩蓄光性蛍光体中で +2 と +3 価のイオンが蛍光物質の賦活剤として働く際、 全く異なるスペクトルの発光をする。アルカリ土類金属のアルミニン酸塩では、 2 価の Eu イオンのみが格子欠陥を形成し得る。蓄光性蛍光体を製造する際に、 通常は +3 価の Eu, O₂ を Eu イオン源として添加、 混合して、 高温に加熱するが、 加熱反応中に +3 価の Eu を +2 価の Eu に還元する必要がある。従ってこの固相反応を還元性雰囲気中で行う必要があり、 +3 価の Eu の +2 価の Eu への還元率は蓄光性蛍光体の品質を決定する。従来の方法は水素ガスを約 5 % 含む窒素ガス流中で反応を

行い、Euイオンの還元を行っているが、その反応は密閉容器中で行う必要があり、操作が煩雑となり、生産コストが嵩みまた大量生産が困難であった。

【0008】従って本発明は、発光強度が高く、発光時間が長い、耐水性にすぐれた、粒子の極めて小さい微粉末状の蓄光性蛍光体を提供することを目的とする。

【0009】更に本発明の他の目的は、極めて簡単な方法で品質の優れた蓄光性蛍光体微粒粉末を製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、塩化アルミニウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム等の塩化物をそれぞれアルミニウム、ストロンチウム、バリウム等の成分の出発原料として用い、Eu, O, Dy, O, H, BO₃をそれぞれEu、Dy、B成分の出発原料として用い、これらの成分のいくつかの水溶液をアンモニウムイオンを含む水溶液と混合して得られた沈殿を乾燥し、得られた所定の組成の微粒粉末を加熱焼成することにより、発光強度が高く、発光時間が長い、耐水性にすぐれた、粒子の極めて小さい微粒粉末状の蓄光性蛍光体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち本発明は、Euを主賦活剤とするアルカリ土類金属のアルミン酸塩よりなる蓄光性蛍光体において、一般式

(A₁...D_xE_y)O_z·a(G₁...H_x)_zO_z

(式中Aはアルカリ土類金属のMg、Ca、Sr、Ba及び2価の金属Znよりなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Dは賦活剤Euであり、Eは共賦活剤であるランタノイドのDy、Nd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及び遷移金属のMn、Zr、Nb、Ti、Sb、Li、Ge、In、Wよりなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、Gは母結晶体のA₁であり、Hは母結晶体のB又はGaである。又x、y、z、aはそれぞれ

0.0001 < x < 0.5

0.0001 < y < 0.3

0.0001 < z < 0.5

1.5 < a < 3.0

の範囲の数である。)で表される組成を有することを特徴とする蓄光性蛍光体微粒粉末を要旨とする。

【0012】他の本発明は、AlCl₃·6H₂OをA₁成分の出発原料として用い、SrCl₂·6H₂OをSr成分の出発原料として用い、BaCl₂·2H₂OをBa成分の出発原料として用い、Eu₂O₃、Dy₂O₃、H₃BO₃をそれぞれEu、Dy、B成分の出発原料として用い、上記塩化物の水溶液とアンモニウムイオンを含む水溶液を混合し80℃で反応させ、冷却し、沈殿を濾過、乾燥した微粒粉末を還元性雰囲気中で高温で焼成して請求項1記載の蓄光性蛍光体微粒粉末を製造

する、蓄光性蛍光体微粒粉末の製造方法を要旨とする。

【0013】

【発明の実施の形態】次に本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末及びその製造方法の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0014】【実施例】

SrCl ₂ ·6H ₂ O	260 g
AlCl ₃ ·6H ₂ O	683.2 g

10 BaCl₂·2H₂O 1.74 g
をイオン交換水5000mlに溶解した水溶液を溶液Aとし、

(NH₄)₂CO₃ 486 g

をイオン交換水2000mlに溶解した水溶液を溶液Bとする。溶液Aと溶液Bを80℃のイオン交換水5000ml中に混合し、80℃で15分間保った後、冷却し沈殿を濾過する。その沈殿を乾燥、粉碎した後、るつぼに入れ、1300℃で1時間焼成し、冷却した。これに

Eu ₂ O ₃	1.96 g
--------------------------------	--------

20 Dy₂O₃ 2.8 g
Sb₂O₃ 30.7 g
H₃BO₃ 28 g

蔥酸(2水物) 1.4 g
を混合して4時間ポールミルで湿式粉碎した後、750mlのるつぼにいれ、るつぼの上縁まで3~5cmの空間を空けて、2つの顆粒状活性炭を入れた30mlのるつぼを置き、750mlのるつぼを蓋で密閉した。電器炉で1300℃で2時間焼成した。上記活性炭が空気中の酸素と反応して一酸化炭素が発生して、一酸化炭素の還元性雰

30 囲気中で焼成が行われる。生成物を400℃まで冷却し、電器炉から取り出し、室温まで冷却後再び粉碎し、350メッシュのふるいで篩分して、2μ以下の粒径部分の重量が50% (D₅₀ = 1.0 μ) の微粒粉末を得た。得られた微粒粉末は発光強度が強く、発光時間が長く、耐水性の良好な蓄光性蛍光体微粒粉末であった。その発光スペクトルを図1に、微粒粉末の粒度分布を図2に、発光強度の時間的变化を図3にそれぞれ示す。本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末は極めて粒度分布のばらつきが少なく、シャープな粒度分布の微粒粉末である。

40 【図1】

【図2】

【図3】

【0015】【比較例】本発明の実施例において、SrCl₂·6H₂O、AlCl₃·6H₂O、BaCl₂·2H₂Oの代わりに、それぞれSrCO₃、α-Al₂O₃、BaCO₃を実施例1で使用した元素のモル数に相当する量を用い、これらを混合して、これに実施例で用いたと同量のEu₂O₃、Dy₂O₃、Sb₂O₃、H₃BO₃及び蔥酸(2水物)を添加し、ポールミルに入れて3時間混合、粉碎し、実施例と同様に1

5

300°Cで2時間焼成し、粉碎、篩分して10μ以下の粒径部分の重量が50% ($D_{50} = 10\mu$) の粉末を得て、その発光特性を測定した。その結果を図4に示す。

【図4】

【0016】図3と図4を比較すると、本発明の製造方法で得た蓄光性蛍光体の $D_{50} = 2\mu$ の微粒粉末は、従来法の比較例で得られた蓄光性蛍光体の、 $D_{50} = 10\mu$ の比較的粒径の大きな粉末と比較して、発光強度、発光時間がともに同等以上に優れている。

【0017】

【発明の効果】本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末の製造方法によれば、極めて粒径の小さい蓄光性蛍光体微粒粉末を得ることができる。本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末は、 $D_{50} = 2\mu$ の微粒粉末であっても、発光強度が強く、発光時間が長く、耐水性にすぐれ、その粒子の極め

て小さい微粒粉末状の蓄光性蛍光体は、オフセット印刷、インクジェット印刷等の印刷用蛍光インク、電子複写機用蛍光トナー、繊維染色用蛍光染料、合成樹脂ペレット、合成樹脂フィルム、塗料等の蛍光着色剤等の用途にも使用することができる。

【図面の簡単な説明】

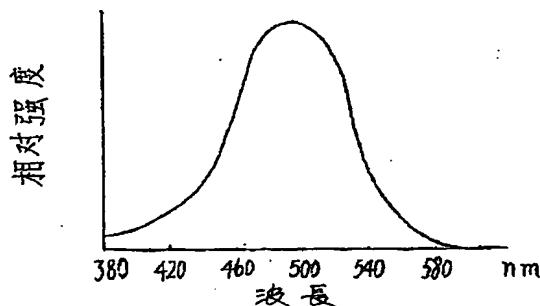
【図1】本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末の発光スペクトルを示すグラフである。

【図2】本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末の粒度分布を示すグラフである。

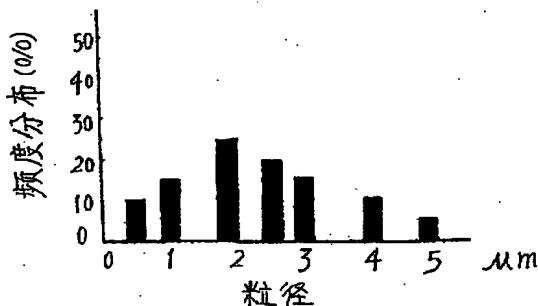
【図3】本発明の蓄光性蛍光体微粒粉末の発光強度の時間的変化を示すグラフである。

【図4】従来の蓄光性蛍光体粉末の発光強度の時間的変化を示すグラフである。

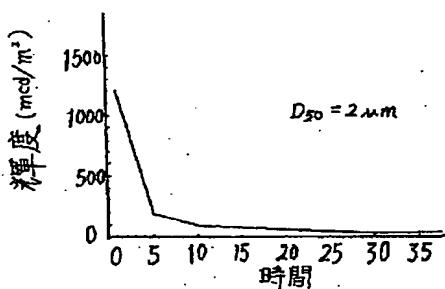
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

